

# Ru 原子高 Rydberg 态研究

许祥源 唐建志 李良权 黄雯 张连芳  
文克玲 尚仁成 赵文正 陈颀延

清华大学现代应用物理系  
1988 年 12 月 30 日收到

本文描述用激光共振激发-场电离实验方法测定 Ru 原子的  $4d^7(^4F)ns$  ( $n = 28-45$ ) 和  $4d^7(^4F)nd$  ( $n = 26-48$ ) 系列 Rydberg 能级, 并应用非线性拟合得到了 Ru 原子的第一电离阈值. 采用相对论性自洽场方法对所得能级以及相应的量子亏损作了计算, 理论与实验结果符合得很好. 此外还将本文所得的第一电离阈值与已有数据作了比较.

## 一、引 言

进入 80 年代以来, 随着激光共振电离谱学 (LRIS) 的不断发展, 铂族元素的超微量分析成为可能<sup>[1]</sup>, 这将对海洋资源勘探、地球化学以及地质学等产生极大的影响. 我们知道, 铂族元素在地球上的含量极低, 比如 Ru 在海水中的平均含量约在 ppt 数量级, 除了 LRIS 外, 目前还没有任何一种方法能够测出如此低的含量<sup>[2]</sup>. 在地球化学方面, 根据铀在白垩第三纪边界沉积中含量的反常, 曾提出引起很大轰动的“地球撞击说”, 铂族元素超微量分析的结果有力地支持了这一假说<sup>[3]</sup>. 在 LRIS 中, 激光共振激发-场电离方法灵敏度高, 适应面广, 是目前应用最多的一种方法. 所谓激光共振激发-场电离方法, 即用两束或三束激光将原子共振激发到高 Rydberg 态, 再加上脉冲电场引起电离, 然后探测所产生的带电粒子. 因此, 高 Rydberg 态研究对于铂族元素超微量分析具有很大的应用价值.

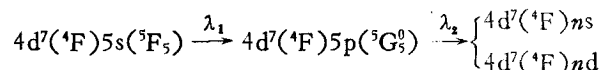
近十几年来, 高 Rydberg 态研究一直是原子物理学的前沿课题, 无论在理论方面, 还是在实验方面都已取得了很多成果<sup>[4]</sup>, 但涉及的主要是氢、碱金属以及碱土金属元素, 铂族元素则几乎未曾涉及. 因此, 对 Ru 原子的高 Rydberg 态的探讨, 也是研究量子亏损理论的物理学家们很感兴趣的问题. 此外, Ru 的原子谱学方面的实验数据, 低激发态的有一些, 高激发态的就我们所知仍为空白. 获取这方面的数据, 求得一些有用的物理参数, 如电离势等, 对于原子数据本身也是很有意义的.

## 二、实验方法

实验框图如图 1 所示, 主要包括电热原子化、激光共振激发、脉冲场电离和数据获取几个部分.

Ru 的原子化在电热原子化炉中完成。原子化炉置于约  $10^{-5}$  Torr 的真空室中, 固态  $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  样品放在石墨制的坩埚内, 用 50Hz 的交流电加热, 电流达 150A 以上, 这时坩埚温度约为  $2000^\circ\text{C}$ , 实现了 Ru 的原子化。为了消除原子化过程中产生的热离子本底, 在原子化炉出口处设置了去离子电极, 将热离子本底减至 5 个/s, 约降低了 4 个数量级, 从而获得中性的 Ru 原子化束, 其热运动速度约为 700m/s。

处于基态的 Ru 原子分两步激发至高 Rydberg 态:



$\lambda_1$  和  $\lambda_2$  由 EMG 202 Excimer 激光器分别泵浦两台 FL3002E 染料激光器产生。来自 Excimer 激光器的波长为  $3080 \text{ \AA}$  的泵浦光(频率为 20Hz, 脉宽为 28ns)入射到 DCM 染料上, 经倍频后给出  $\lambda_1 = 3301.60 \text{ \AA}$ , 泵浦光入射到 p-terphenyl 染料上给出  $\lambda_2$ ,  $\lambda_2$  在  $3462-3440 \text{ \AA}$  范围内连续可调。这两束光的人射方向与原子束互相垂直, 光斑大小约为  $0.25\text{cm}^2$ 。  $\lambda_1$  的脉冲能量约为  $40\mu\text{J}$ ,  $\lambda_2$  的脉冲能量约为  $360\mu\text{J}$ , 取共振激发截面  $\sigma_{ex} \sim 10^{-13}\text{cm}^2$ , 则上述能量足以实现饱和激发。

靠近电离区的两块具有栅网结构的平板电极  $S_1$  和  $S_2$  上平时加有 3000V 的等电压。激光作用过去后, 晶体管脉冲高压电源在电极  $S_2$  上加一  $-1450\text{V}$  的负电压脉冲从而使激发原子电离。电离区两平板电极的距离为 1cm, 电离所需临界电场为<sup>[5]</sup>

$$E_c \cong 0.07/n^{*4}(\text{a. u.})$$

$$(1\text{a.u.} \cong 5 \times 10^9\text{V/cm}). \quad (1)$$

为减少高压脉冲前沿所产生的 Stark 分裂, 脉冲电场滞后激光作用时间约为 400ns。

离子的引出、加速和漂移是在  $S_1, S_2, S_3$  平板电极所组成的离子光学系统以及  $S_3$  和探测器  $D$  之间所形成的空间中完成的。由于高压脉冲的宽度较大(约为  $3.5\mu\text{s}$ ), 因此在离子引出和加速期间, 脉冲高压始终加在  $S_2$  上。从 Ru 离子产生到被探测器收集约需  $1.7\mu\text{s}$ 。油分子所产生的本底干扰很容易通过渡越时间的差别加以排除。

离子探测器为电子倍增器。离子所产生的脉冲信号经缓冲器、快放大器进入 Boxcar, Boxcar 靠外触发产生与激光同步的门信号, 调节门信号的延迟时间, 便能记录 Ru 原子的信号。实验中  $\lambda_1$  固定,  $\lambda_2$  连续扫描, 即可获得与 Ru 原子的 Rydberg 各能级相对应的共振谱线。

### 三、实验结果

实验得到的部分扫描谱如图 2 所示。测得  $4d^7(^4\text{F})ns$  系列谱线 18 条 ( $n = 28-45$ )。

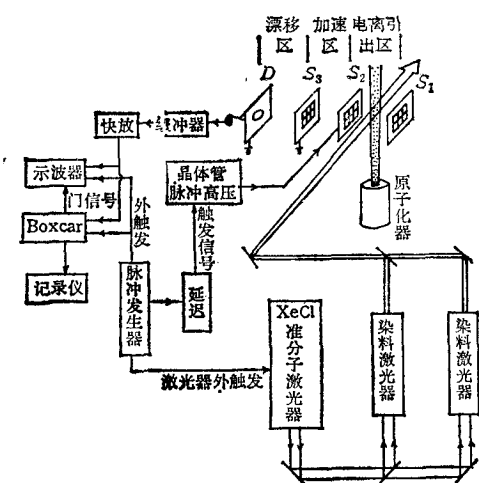


图1 实验装置示意图

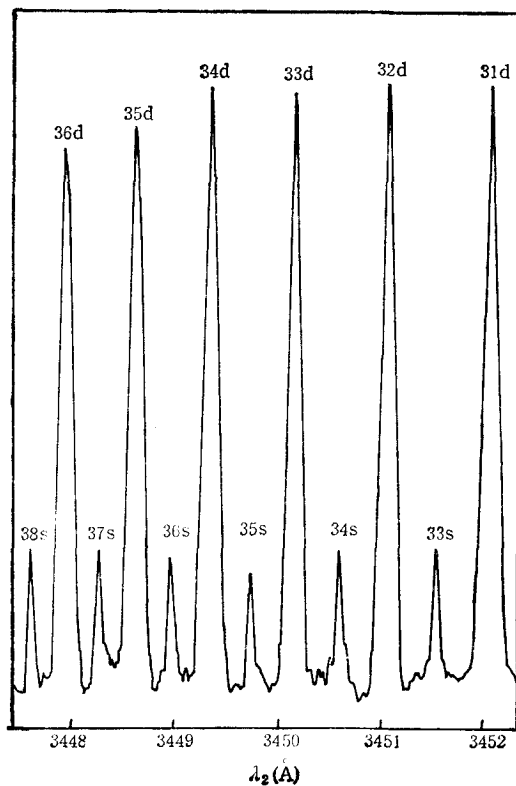


图2 Ru 原子共振激发-场电离波长扫描谱

表1  $4d^7(^4F)n_s$  系列能级实验值

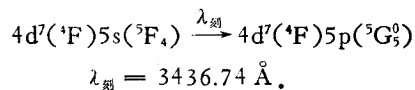
$n$	$\lambda_2, \text{激光}(\text{\AA})$	$\lambda_2, \text{实验}(\text{cm}^{-1})$	$E_n, \text{实验}(\text{cm}^{-1})$
28	3458.50	28905.49	59185.17
29	3456.80	28919.70	59199.38
30	3455.20	28933.09	59212.77
31	3453.88	28944.15	59223.82
32	3452.69	28954.12	59233.80
33	3451.59	28963.35	59243.02
34	3450.66	28971.15	59250.82
35	3449.79	28978.45	59258.13
36	3448.98	28985.26	59264.93
37	3448.26	28991.30	59270.98
38	3447.56	28997.19	59276.87
39	3446.96	29002.24	59281.91
40	3446.43	29006.70	59286.37
41	3445.87	29011.41	59291.09
42	3445.41	29015.28	59294.96
43	3444.98	29018.90	59298.57
44	3444.59	29022.19	59301.86
45	3444.23	29025.22	59304.89

表 2  $4d^7(^4F)nd$  系列能级实验值

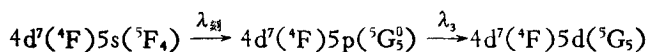
$n$	$\lambda_{2, \text{激光}}(\text{\AA})$	$\lambda_{2, \text{实验}}(\text{cm}^{-1})$	$E_n, \text{实验}(\text{cm}^{-1})$
26	3459.40	28897.98	59177.65
27	3457.60	28913.02	59192.70
28	3456.00	28926.40	59206.07
29	3454.48	28939.12	59218.80
30	3453.28	28949.17	59228.85
31	3452.14	28958.73	59238.41
32	3451.13	28967.20	59246.88
33	3450.19	28975.09	59254.77
34	3449.38	28981.90	59261.57
35	3448.56	28988.78	59268.46
36	3447.90	28994.33	59274.01
37	3447.25	28999.80	59279.47
38	3446.66	29004.76	59284.44
39	3446.14	29009.13	59288.81
40	3445.60	29013.68	59293.36
41	3445.21	29016.96	59296.64
42	3444.75	29020.84	59300.52
43	3444.43	29023.53	59303.21
44	3444.02	29026.99	59306.66
45	3443.69	29029.77	59309.45
46	3443.43	29031.96	59311.64
47	3443.16	29034.23	59313.91
48	3442.90	29036.43	59316.10

$4d^7(^4F)nd$  系列谱线 23 条 ( $n = 26-48$ ), 实际的实验扫描波长分别列在表 1 和表 2 的第一列中.

由于  $\lambda_2$  的波长处于 3462—3440  $\text{\AA}$ , 选择 Ru 原子的第一亚稳态到中间态之间的跃迁谱线作为  $\lambda_2$  波长的刻度标准, 即



实验上测量按下述两步共振光电离所产生的  $\lambda_{31}$  共振峰位置:



其中  $\lambda_3 = 5480.30 \text{\AA}$ , 即可对  $\lambda_2$  作出刻度, 加上空气折射率的修正, 得到了经刻度以后  $ns$  系列和  $nd$  系列的实验波长, 分别列在表 1 和表 2 的第二列中(用  $\text{cm}^{-1}$  表示). 表 1 和表 2 中的第三列分别给出实验测得的  $ns$ ,  $nd$  系列 Ru 原子的 Rydberg 能级值.

#### 四、理论分析

采用 Dirac-Slater 相对论性自洽场理论方法<sup>[6]</sup>计算 Ru 原子高 Rydberg 能级与量子亏损. Dirac-Slater 自洽场理论基本上是一种独立电子平均自洽场模型, 它假设原子中的各个电子在一个共同的平均自洽场中独立地运动, 而这个平均自洽场是由原子核和

其它电子的库仑作用形成的。

我们应用 Dirac-Slater 自洽场方法求得原子相对论性自洽势, 然后求解相对论性自洽势的 Dirac 方程, 得到束缚高 Rydberg 态的轨道能, 同时还可以计算连续态的短程相移  $\delta$ 。通过 Rydberg 公式由轨道能即可以求得对应高 Rydberg 态的量子亏损  $\mu^{[7]}$ 。根据量子亏损理论, 对于某特定的分波, 其分立束缚态的量子亏损  $\mu$  和对应连续态的短程相移  $\delta/\pi$  在阈值处连续相接。对于 Ru 原子, 我们分别计算了  $s_{1/2}$ ,  $d_{3/2,5/2}$  等系列的量子亏损和对应的短程相移, 它们在阈值处都是连续相接的, 这表明数值计算结果是可靠的。Ru 原子 s 系列和 d 系列量子亏损计算值分别为

$$\mu_s = 3.464 \quad (n = 28-45),$$

$$\mu_d = 1.934 \quad (n = 26-48).$$

根据单通道量子亏损理论, 利用实验得到的 s 系列的 18 条谱线和 d 系列的 23 条谱线, 通过非线性最小二乘法拟合, 得出 Ru 原子的第一电离阈值为  $I.P. = 7.36080 \pm 5eV$ 。

表 3 和表 4 中的第二列分别给出了 s 系列和 d 系列能级的理论值 (这些值实际上是 I.P. 与  $E_n$  计算值之差, 这样表示只是为了便于同第一列的实验值加以比较而已)。可以看到, 理论值与实验值符合得很好。

表 3 和表 4 中的第三列分别给出 ns 和 nd 系列各能级的量子亏损实验值, 第五列给出量子亏损实验值与理论值之差。由于温度变化和长时间工作所造成的谱线漂移以及各种因素所造成的谱线展宽 (如谱线自然宽度、功率展宽、多普勒展宽等等), 将会给谱测量带来误差。根据激光器的条件以及所测得的共振峰半宽度, 总的误差  $\leq 0.05 \text{ \AA}$ , 由此而产生的实验量子亏损的误差  $\Delta\mu_{exp}$  列在表 3 和表 4 的第四列中。可以看到, 对于绝大部分

表 3  $4d^7(^4F)ns$  系列各能级量子亏损  
I.P. = 7.36080eV,  $\mu_{理论} = 3.464$

$n$	$E_n, \text{实验}(\text{cm}^{-1})$	$E_n, \text{理论}(\text{cm}^{-1})$	$\mu_{\text{实验}}$	$\Delta\mu_{\text{实验}}$	$\mu_{\text{实验}} - \mu_{\text{理论}}$
28	59185.17	59186.26	3.54	0.03	0.07
29	59199.38	59200.25	3.53	0.03	0.07
30	59212.77	59212.69	3.46	0.04	-0.01
31	59223.82	59223.80	3.46	0.04	0.00
32	59233.80	59233.76	3.46	0.04	0.00
33	59243.02	59242.73	3.43	0.05	-0.03
34	59250.82	59250.83	3.46	0.05	0.00
35	59258.13	59258.17	3.47	0.06	0.01
36	59264.93	59264.85	3.45	0.07	-0.01
37	59270.98	59270.94	3.46	0.07	-0.01
38	59276.87	59276.50	3.40	0.08	-0.07
39	59281.91	59281.61	3.40	0.09	-0.06
40	59286.37	59286.30	3.45	0.09	-0.02
41	59291.09	59290.62	3.35	0.10	-0.11
42	59294.96	59294.61	3.37	0.11	-0.09
43	59298.57	59298.29	3.38	0.12	-0.08
44	59301.86	59301.71	3.42	0.13	-0.05
45	59304.89	59304.89	3.46	0.14	0.00

表 4  $4d^2(^4F)nd$  系列各能级量子亏损  
 $I.P. = 7.36080\text{eV}$ ,  $\mu_{\text{理论}} = 1.934$

$n$	$E_{n, \text{实验}}(\text{cm}^{-1})$	$E_{n, \text{理论}}(\text{cm}^{-1})$	$\mu_{\text{实验}}$	$\Delta\mu_{\text{实验}}$	$\mu_{\text{实验}} - \mu_{\text{理论}}$
26	59177.65	59179.07	2.02	0.03	0.09
27	59192.70	59193.89	2.02	0.03	0.09
28	59206.07	59207.02	2.01	0.03	0.08
29	59218.80	59218.73	1.93	0.04	-0.01
30	59228.85	59229.21	1.97	0.04	0.04
31	59238.41	59238.63	1.96	0.05	0.03
32	59246.88	59247.13	1.96	0.05	0.03
33	59254.77	59254.81	1.94	0.06	0.01
34	59261.57	59261.79	1.97	0.06	0.03
35	59268.46	59268.14	1.88	0.07	-0.05
36	59274.01	59273.95	1.92	0.08	-0.01
37	59279.47	59279.26	1.89	0.08	-0.04
38	59284.44	59284.14	1.87	0.09	-0.06
39	59288.81	59288.63	1.89	0.10	-0.04
40	59293.36	59292.77	1.79	0.11	-0.15
41	59296.64	59296.59	1.92	0.11	-0.01
42	59300.52	59300.14	1.82	0.12	-0.11
43	59303.21	59303.43	2.00	0.13	0.07
44	59306.66	59306.48	1.87	0.14	-0.06
45	59309.45	59309.32	1.89	0.15	-0.04
46	59311.64	59311.98	2.07	0.16	0.12
47	59313.91	59314.46	2.16	0.17	0.23
48	59316.10	59316.78	2.23	0.18	0.30

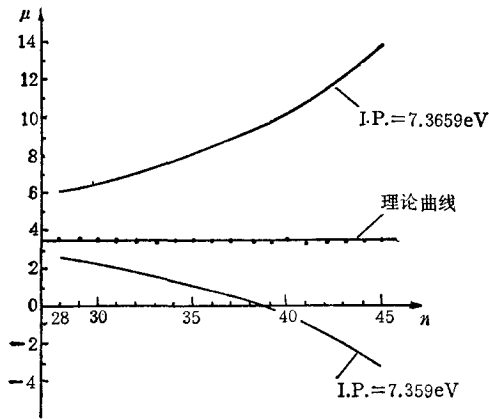


图 3 不同电离阈值下  $4d^2(^4F)ns$  系列各能级量子亏损  $I.P. = 7.36080\text{eV}$  时的量子亏损

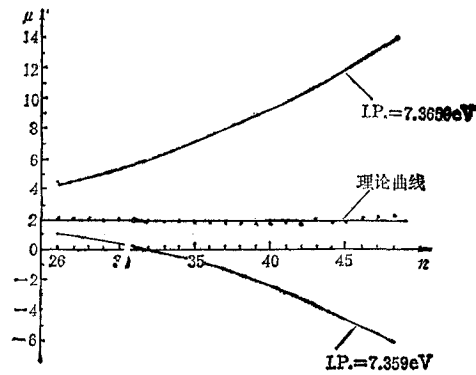


图 4 不同电离阈值下  $4d^2(^4F)nd$  系列各能级量子亏损  $I.P. = 7.36080\text{eV}$  时的量子亏损

能级,量子亏损的实验值与理论值的偏差均落在实验误差的范围之内。

Moore 所给的第一电离阈值为  $7.3659\text{eV}^{[8]}$ 。见诸文献的电离阈值还有  $7.346\text{eV}^{[9]}$ ,  $7.364\text{eV}^{[8]}$ ,  $7.37\text{eV}^{[10]}$  和  $7.5\text{eV}^{[11]}$ , 它们之间的歧离很大,与我们的结果也相差很远。图 3 示出了不同电离阈值下  $ns$  各能级的量子亏损与理论值的比较。可以看出,按照 Moore 电

离阈值所得到的量子亏损与理论值偏离很大,而且随着  $n$  的增大,这一偏离也越来越大. 这一点可从下面的讨论中看出.

如果电离阈值偏离准确值  $\Delta I$ ,造成的量子亏损的变化为

$$\Delta\mu = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{R}{\text{I.P.} - E_n}} \cdot \frac{\Delta I}{\text{I.P.} - E_n}. \quad (2)$$

可见,当  $n$  增大时,由于  $(\text{I.P.} - E_n)$  变小,因而  $|\Delta\mu|$  变大. 从上式中还可以看到,当  $\Delta I > 0$  时,随着  $n$  的增大,  $\Delta\mu$  也越来越大,呈正增长趋势,这正是按 Moore 的电离阈值所得到的结果. 文献[8]中提到, Moore 所给的电离阈值是基于很少的低激发态的实验数据加上某些修正得出的,这样得到的 I.P. 值与实际值偏离较大是不奇怪的.

图 3 中还给出虚拟的  $\text{I.P.} = 7.359\text{eV}$  时量子亏损与理论值的比较,由于  $\Delta I < 0$ ,  $\Delta\mu$  呈负增长. 可以看出,量子亏损对 I.P. 的取值是十分敏感的. 文献中给出的其它 I.P. 值下的量子亏损偏离理论值都非常之大,图中未一一示出.

图 4 给出  $nd$  系列不同电离阈值下各能级量子亏损与理论值的比较,情形同  $ns$  系列大致相同.

## 五、结 论

综上所述,运用激光共振激发-场电离方法获取高 Rydberg 能级系列并由此求得电离阈值,所得结果精确度高,可靠性大,是研究高激发态和测定原子电离阈值的好方法. Dirac-Slater 自洽场方法能够给出与实验符合得很好的 Rydberg 态能级位置和量子亏损值,是描述原子高激发态的一种很好的近似理论.

在工作过程中,中国科学院物理研究所李家明教授曾给予十分宝贵的指导,谨致以衷心的感谢.

- [1] V. S. Letokhov, *Laser Photoionization Spectroscopy*, Academic Press, Florida, (1987).
- [2] G. I. Bekov *et al.*, *J. Opt. Soc. Am.*, **B2**(1985), 1554.
- [3] G. I. Bekov *et al.*, *Nature*, **332**(1988), 146.
- [4] C. Fabre and S. Haroche, *Rydberg States of Atom and Molecules*, eds. by R. F. Stebbings and F. B. Dunning, Cambridge University Press, London and New York, (1983), p. 117.
- [5] G. I. Bekov *et al.*, *Zh. Eksp. Theor. Fiz.*, **73**(1977), 157.
- [6] 李家明等, *物理学报*, **31**(1982), 97.
- [7] C. M. Lee, in *Electronic and Atomic Collision*, eds. by D. C. Lorents *et al.*, Elsevier Science Publisher B. V., Amsterdam, (1986), p. 621.
- [8] C. E. Moore, *Atomic Energy Levels*, NSRDS-NBS 35, Vol. III (1971).
- [9] 褚圣麟, *原子物理学*, 人民教育出版社, (1979), 208 页.
- [10] I. I. Sobel'men, *Introduction to the Theory of Atomic Spectra*, New York, (1972).
- [11] 饭田修一等, *物理学常用数表*, 科学出版社, (1987), 210 页.

## RESEARCH FOR HIGH RYDBERG STATES OF Ru

XU XIANG-YUAN    TANG JIAN-ZHI    LI LIANG-QUAN    HUANG WEN    ZHANG LIAN-FANG

WEN KE-LING    SHANG REN-CHENG    ZHAO WEN-ZHENG    CHEN DIE-YAN

*Department of Modern Applied Physics, Tsinghua University*

(Received 30 December 1988)

### ABSTRACT

This paper describes the measurements of Rydberg energy levels of Ru in  $4d^7(^4F) ns$  ( $n=28-45$ ) and  $4d^7(^4F) nd$  ( $n=26-48$ ) series by means of laser resonance excitation-electric field ionization method. The first ionization potential of Ru has been determined by nonlinear fitting program. These energy levels and relevant quantum defects have been calculated by using relativistic self-consistent field method. The theoretical results are coincident with the experiments very well. Besides, the first ionization potential drawn from this paper has been compared with the existing data.